

(4)



特 許 願

昭和49年6月18日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称
改良された油展ブロック共重合体ラテックスの製造方法
2. 発明者
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内
北 川 裕 仁 (ほか3名)
3. 特許出願人
大阪府大阪市北区堂島浜通1丁目25番地ノ1
(003) 旭化成工業株式会社
代表者 宮 崎 輝
4. 代理人
〒104 東京都中央区銀座6丁目4番5号 土屋ビル5階
弁理士 阿 形 明
電 話 (571) 9920 番

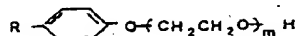
5. 添付書類の目録

明細書	1通
図面	1通
願書副本	1通
委任状	1通
出願書送附書	1通

49-070052

明 細 書

1. 発明の名称
改良された油展ブロック共重合体ラテックスの製造方法
2. 特許請求の範囲
(A) 溶液重合法により得られる25℃以上の二次転移温度を有する非弾性体ブロックと10℃以下の二次転移温度を有する弾性体ブロックからなり分子量10,000~500,000で、25℃以上の二次転移温度を有する非弾性体ブロック含有率が10~70重量%のブロック共重合体100重量部に対して、1~100重量部のパラフィン系、ナフテン系またはアロマ系プロセスオイルを配合し、
(B) 乳化剤として、ロジン酸塩または不均化ロジン酸塩および一般式



(ただし式中Rは炭素数8~12のアルキル基、mは6~15の整数)で表わされる化合物を称す。

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-160361

④ 公開日 昭50.(1975) 12.25

② 特願昭 49-70052

② 出願日 昭49.(1974) 6.19

審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号 6847 48

7333 48

6023 48

6843 48

② 日本分類

25(1)C31.2

25(1)B2.1

25(1)A/21.1

24(3)B82

⑤ Int. Cl²

C08L 53/02

C08J 3/02

C08K 5/09

C08K 5/42//

C09C 3/733

C09J 3/14

(C08L 53/02

C08L 91/06)

加したのち脱溶剤することによつて得られた濃縮ラテックスに、

- (C) 安定剤としてロジン酸塩または不均化ロジン酸塩または炭素数6~15のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩を配合することを特徴とする改良された油展ブロック共重合体ラテックスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

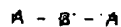
本発明は改良された油展ブロック共重合体ラテックスの製造方法に関する。さらに詳しくいえば、溶液重合法により得られる25℃以上の二次転移温度を有する非弾性体ブロックと10℃以下の二次転移温度を有する弾性体ブロックからなるブロック共重合体と、パラフィン系、ナフテン系またはアロマ系プロセスオイルとを主成分とする改良された油展ブロック共重合体ラテックスの製造方法に関する。

合成ゴムのラテックスは乳化重合によつて製造され、広く利用される。ところが近年に至り重合技術が急速に進歩した結果、多数の特徴ある溶液

重合型の合成ゴムが生産され、これらをラテックスとして使用する試みがなされるようになってきた。

この種の溶液重合型合成ゴムからラテックスを製造する一般的な方法はゴムの重合溶液または固形状ゴムを適当な溶剤に溶かし溶液としたものに、乳化剤および水を加え乳化させ、次いで得られた乳化液から溶剤をストリップング、フラッシングまたは蒸留操作等により除去するものである。さらにこうして得られたラテックスは希薄なため、実際使用に供する場合、必要ならば、クリーミング、遠心分離、蒸発等の操作によつて濃縮することができることが知られている。

溶液重合法で得られた特徴ある合成ゴムの一つに弾性体ブロック(B)と非弾性体ブロック(A)が交互に存在するブロック共重合体がある。これらは一般式



または



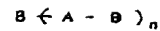
ックス添加アスファルト、セメント配合剤などの広範囲な用途に利用できる。

また、天然および合成ゴムは主として加工性を改良するために各種のプロセス油を添加することが知られており、この特殊なブロック共重合体に関してもこのような例が知られている。そこで、本発明者らはこの特徴あるブロック共重合体ラテックスがさらに広範囲に実用に供せられるよう油展ブロック共重合体ラテックスを製造するため研究を続けてきたが、先に提案したブロック共重合体ラテックスの製法を応用して製造した油展ブロック共重合体ラテックスは機械的安定性の点で必ずしも十分ではない。

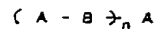
このような状況下で本発明者らは、さらに研究を重ねた結果、特定の乳化剤を組み合わせて乳化したラテックスにさらにある特定の安定剤を添加することによりラテックスの機械的安定性が著しく向上することを見出し、この知見に基づいて、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、(A)溶液重合法により得ら

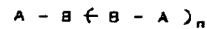
または



または

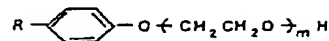


または



(ただし式中Aは25℃以上の二次転移温度を有する非弾性体ブロック、Bは10℃以下の二次転移温度を有する弾性体ブロック、nは2以上の整数である。)で表わされる。これらは熱可塑性弾性体と称され、通常行なわれるイオウ化合物などによる架橋処理を行なわない状態で、一般の加硫ゴムに匹敵する大きな強度と伸び、小さい残留歪み特性を示すものである。本発明者らは、このようなブロック共重合体のラテックスの製造方法について先に提案した。得られたラテックスは特異な性質を有しているため、浸漬成形品、キャスト成形品、フォームラバー、ゴム系、カーベットバックサイジング剤、紙加工剤、繊維加工剤、表面コーティング剤、接着剤、塗料バインダー、ラテ

れる25℃以上の二次転移温度を有する非弾性体ブロックと10℃以下の二次転移温度を有する弾性体ブロックからなり分子重10,000～500,000で、25℃以上の二次転移温度を有する非弾性体ブロック含有率が10～70重量%のブロック共重合体100重量部に対して、1～100重量部のパラフィン系、ナフテン系またはアロマ系プロセスオイルを配合し、(B)乳化剤として、ロジン酸塩または不均化ロジン酸塩および一般式

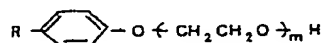


(ただし式中Rは炭素数8～12のアルキル基、mは6～15の整数)で表わされる化合物を添加したのち脱溶剤することによつて得られた濃縮ラテックスに、(C)安定剤としてロジン酸塩または不均化ロジン酸塩または炭素数6～15のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩を配合することを特徴とする改良された油展ブロック共重合体ラテックスの

製造方法を提供するものである。

本発明に用いられる乳化剤の成分であるロジン酸塩または不飽和ロジン酸塩の使用量は、該ブロック共重合体100重量部に対して0.5～5重量部、好ましくは1～3重量部である。0.5重量部未満では乳化し難く、5重量部を超える量では溶剤の蒸留除去や濃縮の際に発泡が激しくなり効率の点で好ましくない。

また他の一つの乳化剤である一般式

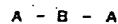


(ただし式中のRおよびmは前記と同じ意味をもつ)で表わされるもので、具体的に示せば、ポリオキシエチレンオクタフルエニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフルエニルエーテル、ポリオキシエチレンデシルフルエニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフルエニルエーテルなどである。

前記一般式m、すなわちエチレンオキサイドの平均付加モル数が6未満では本法の目的である充

分な機械的安定性を有するラテックスが得られず、15を超えるると乳化力が低下して溶剤の除去や濃縮の際にラテックス成分が析出してラテックスの製造が困難となる。また、前記一般式の化合物の使用量は、該ブロック共重合体100重量部に対して0.5～15重量部、好ましくは1～10重量部である。0.5重量部未満では乳化し難く、15重量部を超える量では脱溶剤や濃縮の際に発泡が激しくなりラテックスを製造することが困難であると同時に、ラテックスから得られる皮膜の引張強度などが劣る。

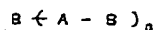
本発明で用いられるブロック共重合体は、一般式



または



または



または

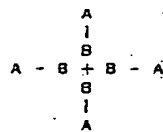


または



(ただし式中のA、Bおよびnは前記と同じ意味をもつ)で表わされるもので、アルカリ金属を基材とした開始剤によるリビングアニオン重合法により重合することができる。非弾性型重合体ブロックを形成するものとして好ましいものは、ステレン、 α -メチル-ステレンなどのモノビニル芳香族炭化水素から選ばれた単量体の単独重合体または2種以上からなる共重合体である。また、弾性型重合体ブロックを形成するものとして好ましいものは、1,3-ブタジエン、イソブレンなどの脂肪族共役ジエン化合物から選ばれた単量体の単独重合体または2種以上からなる共重合体であつて、脂肪族共役ジエン化合物とビニル芳香族炭化水素とのランダム共重合体であつても良い。このようなブロック共重合体は、前記開始剤の存在下に、単量体をブロックごとに順次重合させる方法、または、共重合反応比の異なる2種以上の単量体を同時に投入して重合させブロック共重合体を得

る方法、あるいは、前記開始剤によるリビングブロック共重合体をカップリングする方法により得ることができる。前記一般式A-B-(B-A)_nで表わされるブロック共重合体は、A-B[⊖]なるリビングブロック共重合体を多官能性カップリング剤によりカップリングさせることにより得ることができる。たとえば四塩化スズなどの四官能性カップリング剤を用いると



の構造を有するブロック共重合体となる。

ブロック共重合体の分子量は10,000～500,000であり、分子量が10,000未満ではラテックスから得られる皮膜の機械的強度が劣り、分子量が500,000を超えると乳化時に溶液粘度が高くなりすぎる結果、乳化が不完全もしくは困難となり、得られたラテックスの性能に悪影響を及ぼす。ブロック共重合体中の非弾性型重合体ブロック部

分、すなわち、A成分の含有率は全重合体に対して10〜70重量パーセントの範囲内で選択する事ができ、該範囲外では熱可塑性弾性体としての特徴に乏しくなるので好ましくない。

本発明に用いられるプロセスオイルは、パラフィン系、ナフテン系およびアロマ系のいずれでも良い。また使用されるプロセスオイルの量は、該ブロック共重合体100重量部に対して1〜100重量部、好ましくは10〜80重量部である。1重量部より少ない量では軟化剤あるいは可塑剤としての効果が十分でなく、一方100重量部を越える量ではラテックスから得られる皮膜の機械的強度が極めて小さく実用性に乏しい。

該オイルの添加方法は、該ブロック共重合体が溶液である段階でこれに加えて、該ブロック共重合体とオイルの両方を含んだ溶液とし、これに乳化剤を加えて乳化して、脱溶剤するという方法によつて、一度の乳化によつて行なわれる。

該ブロック共重合体ラテックスを製造する際のポリマーおよびオイルの溶液は重合溶液にオイル

を添加したものでもよく、または該ブロック共重合体の固形状ゴムをベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、シクロオクタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクレン、二塩化メタン等の溶剤に溶解させオイルを添加して使用してもよい。ポリマーおよびオイルの溶液は通常ポリマーおよびオイルの合計として5〜50重量パーセントの濃度の範囲で用いる事が好ましい。

また、この前記乳化剤を含む共重合体およびオイルの溶液と水とを混合、乳化させるための乳化機としては特定のタイプを限定する必要はなく、乳化能力が十分強大であれば周知のいかなる乳化機を用いてもよい。その例として吐ホモミキサー、ホモジナイザー、ディスパーミル、コロイドミルなどがあり、必要に応じて2種以上の乳化機を組合せて用いることもできる。

次いで乳化液中の溶剤を除去するにはジャケットで加熱し蒸留する方法、または直接スチームを乳化液中に吹き込む事によつて、溶剤を水蒸気蒸留する方法等の公知の脱溶剤方法を用いることが

できる。

このようにして得られた希薄ラテックスは通常10〜40重量パーセント程度の固形分濃度を有するものであり、これを40〜60重量パーセント程度の固形分濃度を有する濃縮ラテックスにするためにはクリーミング、遠心分離または水分蒸発などの操作を加えればよいが、特に遠心分離機による濃縮が効率的かつ再現性に富む事から好ましい方法といえる。本発明を実施する事によつていずれの濃縮方法を採用してもラテックス粒子の凝集による析出は極めて少なく、容易に濃縮することができる。

このようにして得られた油展ブロック共重合体ラテックスに加える安定剤としては、(a)ロジン酸または不均化ロジン酸または(b)炭素数6〜15のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸、のナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩またはホルリン等の有機アミンの塩、が使用される。炭素数6〜15のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸とし

ては、オクタールベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ペンタデカニルベンゼンスルホン酸などがあり、ロジン酸塩または不均化ロジン酸塩とアルキルベンゼンスルホン酸塩を併用してもよい。

これらの安定剤の使用量は、該ラテックス中のポリマーとオイルを合計した量100部に対して、2〜15重量部であり、2重量部より少ないと本発明の目的である充分な機械的安定性を持つたラテックスが得られず、一方、15重量部を越える量では、安定性については満足できるが、ラテックスの粘度が高くなり、かつまた、ラテックスから得られた皮膜の強度が低下して実用的でない。

以下に実施例をあげて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

窒素ガス雰囲気下において、1,3-ブタジエンとスチレンとの重量比50:50の単量体混合物100部を含む20重量部、n-ヘキサン溶液に、

n-ブチルリチウムを活性なリチウムとして0.108部を加え、55℃で24時間重合し、全単量体の99%以上が共重合した後、活性共重合体溶液に更に1,3-ブタジエンとスチレンとの重量比65:35の単量体混合物143部を含む20重量% n-ヘキサン溶液を加え70℃で5時間重合させて追加単量体混合物の99%以上が共重合したのち0.53部のフェニル-β-ナフチルアミンを加えることによつてブロック弾性重合体を製造した。該ブロック共重合体100重量部とVGC(粘度比重係数)0.835のパラフィン系プロセスオイル30重量部とをトルエンに溶解し15重量%のトルエン溶液とした。このトルエン溶液と不均化ロジン酸ナトリウム0.23%(重合体100部に対して2重量部)とオキシエチレンの平均重合度mが10であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.23%(重合体100部に対して2重量部)を含む水溶液とを重量比1:1の割合でそれぞれ加圧ポンプを用いてディスペーミルに連続的に圧入しながら乳化を行なつた。

生成したトルエンを含む乳化液をただちに、加熱用ジャケットを有する脱トルエン槽に送入し加熱することによつてトルエンを蒸発除去した。この時一部の水がトルエンと共に蒸発し、固形分濃度18重量%の希薄ラテックスを得た。これを円筒型の遠心分離機に送入し、約12,000回転(約6,000g)で操作し、凝縮ラテックス(固形分濃度62重量%)を得ることができた。トルエンを蒸発除去する工程と遠心分離機による凝縮する工程でのブロック共重合体の凝集・析出量は各々3重量%、1.5重量%以下であつた。

この凝縮ラテックスは、機械的安定性を高速回転かきまぜ式機械的安定度試験方法で(日本ゴム協会標準規格SRIS 3203-1968)測定すると、Mechanical Gelling Time(以下MGTと略す)は200秒であつた。次に不均化ロジン酸ソーダの1.5%水溶液をラテックス固形分100重量部に対して、不均化ロジン酸ソーダとして4重量部加え、軽くかきまぜ、このものの機械的安定性を測定したところMGTは1360

秒であつた。

実施例2

実施例1において用いた乳化剤の代りに不均化ロジン酸アンモニウムを共重合体100重量部に対して4重量部、オキシエチレンの平均重合度mが15であるポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル6重量部用いた以外はまったく実施例1と同じ方法で凝縮ラテックスの製造を行なつた。(固形分濃度58重量%)このものの機械的安定性を測定したところMGTは110秒であつた。次にドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの30%水溶液をラテックス固形物100重量部に対して、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダとして3重量部加え、軽くかきまぜた。このラテックスの機械的安定性を測定したところMGTは1080秒であつた。

実施例3

実施例1において用いた乳化剤の代りに不均化ロジン酸カリウムを重合体100重量部に対して3重量部、オキシエチレンの平均重合度mが6で

あるポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル10重量部用いた以外は全く実施例1と同じ方法で凝縮ラテックスの製造を行なつた。(固形分濃度55重量%)このものの機械的安定性を測定したところMGTは180秒であつた。次にオクチルベンゼンスルホン酸ソーダの30%水溶液をラテックス固形分100重量部に対して、オクチルベンゼンスルホン酸ソーダとして10重量部加え、軽くかきまぜた。このラテックスの機械的安定性を測定したところ、MGTは1910秒であつた。

実施例4

実施例1において用いたパラフィン系プロセス油の代りにVGCが0.870のナフテン系プロセスオイルを用いた以外は全く実施例1と同じ方法で凝縮ラテックスを得た。このラテックスの機械的安定性を測定したところ、MGTは700秒であつた。

実施例5

実施例1において用いたパラフィン系プロセス

油の代りにV.G.Cが0.930のアロマ系プロセス油を用いた以外は全く実施例1と同じ方法で油展濃縮ラテックスを得た。このラテックスの機械的安定性を測定したところ、MGTは1900秒であつた。

実施例6

まず以下の方法により英国特許985,614号に示される星型A-B-(B-A)_nブロック共重合体を製造した。窒素ガス雰囲気下において、スチレン30重量部を含む10重量パーセントトルエン溶液に活性リチウムとしてn-ブチルリチウムを0.2重量部加え、50℃で5時間重合し、加えたスチレンの99パーセント以上が重合した後、さらに1,3-ブタジエン70重量部を含む10重量パーセントトルエン溶液を添加し、50℃で7時間重合し、加えた1,3-ブタジエンの99パーセント以上が重合した後、活性を失わせることなく、0.4重量部の四塩化ケイ素を添加してカップリング反応を行なつた。このようにして得られたブロック共重合体溶液に安定剤として

0.53重量部のフェニル-β-ナフチルアミンを加えた後に、V.G.C 0.863のナフテン系プロセスオイルを、該ブロック共重合体100重量部に対して60重量部加えた。このトルエン溶液と不均化ロジン酸カリウム0.19%（重合体100重量部に対して2重量部）とオキシエチレンの平均重合度mが10であるポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル0.38%（重合体100重量部に対して4重量部）を含む水溶液とを重量比1:1の割合でそれぞれ加圧ポンプを用いてディスペーミルに連続的に圧入しながら乳化を行ない、実施例1と同様にして濃縮ラテックス（固形分57%）を得た。途中の凝集・析出量はわずかであつた。このものの機械的安定性を測定したところMGTは180秒であつた。次に安定剤として不均化ロジン酸カリウムの1.5%水溶液をラテックス固形分100重量部に対して、不均化ロジン酸カリウムとして5重量部加え、軽くかきまぜて一昼夜放置した。これの機械的安定性を測定したところMGT1980秒であつた。

実施例7

実施例6において用いた安定剤の代りに不均化ロジン酸アンモニウムを用いた他は実施例6とまったく同様にして改良された油展ラテックスの製造を行なつた。これの機械的安定性を測定したところMGTは1600秒であつた。

実施例8

実施例6において用いた安定剤の代りに不均化ロジン酸のモルホリン塩を用いた他は、実施例6とまったく同様にして改良された油展ラテックスの製造を行なつた。これの機械的安定性を測定したところ、MGTは1630秒であつた。

実施例9

実施例6において用いたプロセス油の代りにV.G.Cが0.930のアロマ系プロセス油を用いた以外は実施例6と全く同じ方法で油展濃縮ラテックスを得た。得られたラテックスの機械的安定性を測定したところMGTは1800秒であつた。

比較例1

実施例1と同様のブロック共重合体およびオイ

ルのトルエン溶液を水中に乳化する際に、乳化剤として、不均化ロジン酸ソーダを重合体100部に対して2重量部を単独で水相に溶解する他は、実施例1と同様にして濃縮ラテックスを得た。脱溶剤時、遠心分離濃縮時の凝集、析出は各々19重量%、53重量%であり、濃縮ラテックスの製造は困難であつた。

比較例2

実施例1と同様のブロック共重合体およびオイルのトルエン溶液を水中に乳化する際に、乳化剤として、オキシエチレン平均重合度mが10であるポリオキシエチレンノニルフエニルエーテルを重合体100部に対して2重量部を単独で水相に溶解する他は、実施例1と同様にして濃縮ラテックスを得た。脱溶剤時、遠心分離濃縮時の凝集、析出は各々48重量%、19重量%であり、濃縮ラテックスの製造は困難であつた。

比較例1および2からわかるように本発明の範囲外の乳化剤を用いると濃縮ラテックスそのものの製造が非常に困難であることがわかる。

比較例 3

実施例 1 において乳化剤として用いたオキシエチレンの平均重合度 m が 10 であるポリオキシエチレンノニルフエニルエーテルの代りに、オキシエチレンの平均重合度 m が 20 であるポリオキシエチレンノニルフエニルエーテルを用いた他は、実施例 1 とまったく同様にして油展ラテックスの製造を行なった。脱溶剤時、遠心分離濃縮時の凝集、析出は各々 27%、30% であり、濃縮ラテックスの製造は困難であつた。

比較例 4

実施例 4 において用いた安定剤の代りにオキシエチレンの平均重合度 m が 10 であるポリオキシエチレンノニルフエニルエーテルを用いた他は、実施例 4 とまったく同様にして油展ラテックスの製造を行なった。これの機械的安定性は MGT 210 秒であつた。

比較例 5

実施例 4 において用いた安定剤の代りにラウリル硫酸エステルソーダ塩を用いた他は、実施例 4

とまったく同様にして油展ラテックスの製造を行なった。これの機械的安定性は MGT 280 秒であつた。

比較例 6

実施例 4 において用いた安定剤の代りにベンゼンスルホン酸ソーダを用いた他は、実施例 4 とまったく同様にして油展ラテックスの製造を行なった。これの機械的安定性は MGT 140 秒であつた。

比較例 4～6 で明らかなように本発明の乳化剤を用いて乳化、脱溶剤、濃縮して得られたラテックスに、本発明の範囲外の安定剤を加えても機械的安定性の優れたラテックスは得られない。すなわち本発明の特定の乳化剤と特定の安定剤の両方を用いて始めて機械的安定性の優れた油展ブロック共重合体ラテックスを得ることが出来ない。

本発明を実施することによつて、式 $A-B-A$ 、 $(A-B)_n$ 、 $B-(A-B)_n$ 、 $(A-B)_n-A$ または $A-B-(B-A)_n$ (ただし式中 A は 25℃ 以上の二次転移温度を有する非弾性体ブロック、

B は 10℃ 以下の二次転移温度を有する弾性体ブロック、 n は 2 以上の整数) で表わされるブロック共重合体の機械的安定性にすぐれた油展ラテックスをきわめて容易に製造することが可能となつた。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿 形 明

6. 前記以外の発明者

神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号

旭化成工業株式会社内

佐 武 邦 夫

同 所
山 田 毅

同 所
伊 原 木 俊 夫

手続補正書

昭和 50 年 3 月 15 日

特許庁長官
特許庁審判部
特許庁審査部

斎藤英雄殿



1. 事件の系

昭和 49 年 特 許 願 第 70052 号

2. 発明の名称

改良された油圧ブロック共重合体ラテックスの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜通 1 丁目 25 番地ノ 1

名 称 ~~株式会社~~

(003) 旭化成工業株式会社

代表者 宮 崎 輝



4. 代理人

〒 104 東京都中央区銀座 6 丁目 4 番 5 号 土屋ビル 5 階

(7182) 弁護士 阿 形 明

電 話 (571) 9 9 2 0 番



5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の結果

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



特開 昭 50-160361(B)

8. 補正の内容

- (1) 第 22 頁の下から 3 ~ 1 行目を削除します。
- (2) 第 23 頁の 10 行目と 11 行目の間に
「比較例 1 ~ 3 からわかるように本発明
の範囲外の乳化剤を用いると硬縮ラテックス
そのものの製造が非常に困難であることがわ
かる。」を挿入します。
- (3) 第 24 頁の下から 3 行目の「得ることが出
来ない。」を「得ることが出来る。」に訂正
します。